

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240979

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.
C23C 22/53
B05D 1/36
B05D 7/14
C23C 22/83
C23C 28/00

(21)Application number : 2000-053010

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 29.02.2000

(72)Inventor : SHIMAKURA TOSHIAKI
SASAKI MOTOHIRO
YAMAZOE KATSUYOSHI
CHRISTIAN JUNG

(54) NON-CHROMATE SURFACE TREATING AGENT FOR PCM, PCM SURFACE TREATMENT METHOD AND TREATED PCM STEEL SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-chromate surface treating agent for PCM which is capable of imparting excellent workability and corrosion resistance to a PCM steel sheet and has excellent storage stability, a metallic surface treatment method of the PCM steel sheet using the same and a method for manufacturing the PCM steel sheet.

SOLUTION: This non-chromate surface treating agent for PCM contains (a) silane coupling agent and/or its hydrolysis condensate at 0.01 to 100 g/l, (b) water dispersible silica (solid content) at 0.05 to 100 g/l and (c) a zirconium compound as zirconium ions at 0.01 to 50 g/l and/or a titanium compound as titanium ions at 0.01 to 50 g/l in one liter of the metallic surface treating agent.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(2) 公開特許公報 (A)

(1) 特許出願公開番号

特開2001-240979

(P2001-240979A)

(3) 公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト ⁷ (参考)
C 23 C 22/53		C 23 C 22/53	4 D 0 7 6
B 05 D 1/36		B 05 D 1/36	Z 4 K 0 2 6
7/14		7/14	J 4 K 0 4 4
C 23 C 22/83		C 23 C 22/83	
28/00		28/00	C

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-53010(P2000-53010)

(71) 出願人 000239054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(22) 出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(72) 発明者 島倉 俊明

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社内

(72) 発明者 佐々木 基寛

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社内

(72) 発明者 山添 勝芳

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 PCM用ノンクロメート金属表面処理剤、PCM表面処理方法および処理されたPCM鋼板

(57) 【要約】

【課題】 PCM鋼板に優れた加工性と耐食性を付与する
ことができるとともに、貯蔵安定性に優れたPCM用ノ
ンクロメート金属表面処理剤と、それを用いたPCM鋼
板の金属表面処理方法およびPCM鋼板の製造方法を提
供する。

【解決手段】 金属表面処理剤1リットル中に、

(a) シランカップリング剤および/またはその加水分
解縮合物を0.01~100g/l

(b) 水分散性シリカ(圆形分)を0.05~100g

/l

(c) ジルコニウム化合物をジルコニウムイオンとして
0.01~50g/lおよび/またはチタニウム化合物
をチタニウムイオンとして0.01~50g/l含むこ
とを特徴とするPCM用ノンクロメート金属表面処理
剤。

pbutler

\prbutler

Real Name: Pamela Rollins-Butler

Pages: 7

Cost: 0.00

Balance: N/A

Date: 08/03/2009 19:50

Document: JP2001240979A[1].pdf

Printer: HP_LaserJet_MFP

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-240979

(P2001-240979A)

(43)公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別番号	F I	テ-73-ト*(参考)
C 23 C 22/53		C 23 C 22/53	4 D 0 7 6
B 05 D 1/36		B 05 D 1/36	Z 4 K 0 2 6
7/14		7/14	J 4 K 0 4 4
C 23 C 22/83		C 23 C 22/83	
28/00		28/00	C

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L. (全7頁)

(21)出願番号	特願2000-53010(P2000-53010)	(71)出願人 000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22)出願日	平成12年2月29日(2000.2.29)	(72)発明者 烏倉 優明 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本 ペイント株式会社内
		(72)発明者 佐々木 基寛 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本 ペイント株式会社内
		(72)発明者 山添 勝芳 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本 ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】PCM用ノンクロメート金属表面処理剤、PCM表面処理方法および処理されたPCM鋼板

(57)【要約】

【課題】PCM鋼板に優れた加工性と耐食性を付与することができるとともに、貯蔵安定性に優れたPCM用ノンクロメート金属表面処理剤と、それを用いたPCM鋼板の金属表面処理方法およびPCM鋼板の製造方法を提供する。

【解決手段】金属表面処理剤1リットル中に、
(a)シランカップリング剤および/またはその加水分解縮合物を0.01~100g/1
(b)水分散性シリカ(固形分)を0.05~100g/1
(c)ジルコニウム化合物をジルコニウムイオンとして0.01~50g/1および/またはチタニウム化合物をチタニウムイオンとして0.01~50g/1含むことを特徴とするPCM用ノンクロメート金属表面処理剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属表面処理剤1リットル中に、
 (a) シランカップリング剤および／またはその加水分解結合物を0.01～100g／l
 (b) 水分散性シリカ(固形分)を0.05～100g／l
 (c) ジルコニウム化合物をジルコニウムイオンとして0.01～50g／lおよび／またはチタニウム化合物をチタニウムイオンとして0.01～50g／l含むことを特徴とするPCM用ノンクロメート金属表面処理剤。
 【請求項2】更に硫化物イオン、チオ硫酸イオン、過硫酸イオン、トリアジンチオール化合物から選ばれる1種以上を0.01～100g／lを含むことを特徴とする請求項1記載のPCM用ノンクロメート金属表面処理剤。

【請求項3】請求項1または2に記載の金属表面処理剤で金属被覆鋼板を表面処理することを特徴とする金属表面処理方法。

【請求項4】金属被覆鋼板が亜鉛系被覆鋼板である請求項3に記載の金属表面処理方法

【請求項5】請求項1または2に記載の金属表面処理剤で金属被覆鋼板を表面処理した後、ノンクロムプライマー塗布し、次いでトップコートを塗布することを特徴とするPCM鋼板の製造方法。

【請求項6】請求項5に記載の方法で得られるPCM鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属材料、特に亜鉛メッキ鋼板、アルミ系メッキ鋼板、錫系メッキ鋼板等の金属被覆鋼板用のプレコート(以下、PCMという)鋼板用金属表面処理剤、PCM鋼板の表面処理方法およびPCM鋼板の製造方法並びに本発明方法で製造されたPCM鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、金属の表面処理剤には、クロメート処理やリン酸クロメート処理等のクロム系表面処理剤が適用されてきており、現在でも広く使用されている。しかし、近年の環境規制の動向からすると、クロムの有する毒性、特に発ガン性のために将来的に使用が制限される可能性がある。そこでクロムを含まずにクロメート処理剤と同等の耐食性を有する防錆処理剤の開発が望まれていた。発明者らは既に特開平11-29724号公報に示したように、水性樹脂にチオカルボニル基含有化合物とリン酸イオン、更に水分散性シリカを含有するノンクロムの防錆処理剤を開発した。しかし、残念ながらこの系は貯蔵安定性が不十分であり、また薄膜での耐食性にやや難点があった。一方シランカップリング剤については、特開平8-73775号公報に2種類のシラン

カップリング剤を含む酸性表面処理剤が開示されている。しかしこの系は、耐指紋性や塗装密着性向上に利用される系であり、本発明のように金属表面を処理した後に高い耐食性と加工性が要求されるような目的には全く耐食性が不足している。また、特開平10-60315号公報には、水系エマルションと反応する特定官能基を有するシランカップリング剤を含有する鋼構造物用表面処理剤が開示されているが、この場合要求されている耐食性は潤滑試験のように比較的マイルドな試験に対してであり、本発明のような過酷な耐食性に耐えるような防錆剤とは、耐食性という点において比較にならない。以上のことから、薄膜で耐食性と加工密着性を発現するような防錆処理剤の開発が望まれていた。

【0003】一方、PCM鋼板についても、使用する防錆処理剤がノンクロメート処理剤であり、且つ従来のクロメート処理剤を用いて製造されたPCM鋼板と同等以上の加工密着性、耐食性を発現するようなPCM鋼板が望まれていた。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属、特に亜鉛メッキ鋼板用に好適であり、クロムを含まず、PCM鋼板に優れた加工性と耐食性を付与することができるとともに、貯蔵安定性に優れたPCM用ノンクロメート金属表面処理剤を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のPCM用ノンクロメート金属表面処理剤は、金属表面処理剤1リットル中に、(a) シランカップリング剤および／またはその加水分解結合物を0.01～100g／l、(b) 水分散性シリカ(固形分)を0.05～100g／l、(c) ジルコニウム化合物をジルコニウムイオンとして0.01～50g／lおよび／またはチタニウム化合物をチタニウムイオンとして0.01～50g／lを含有することを特徴とするものである。

【0006】また、本発明のPCM用ノンクロメート金属表面処理剤は、更に硫化物イオン、チオ硫酸イオン、過硫酸イオン、トリアジンチオール化合物から選ばれる1種以上を0.01～100g／lを含んでいてよい。

【0007】更に、本発明の金属表面処理方法は、上記いずれかの金属表面処理剤で金属被覆鋼板を表面処理することを特徴とするPCM鋼板の金属表面処理方法であり、亜鉛系被覆鋼板の表面処理に最適である。

【0008】また、本発明のPCM鋼板の製造方法は、上記いずれかの金属表面処理剤で金属被覆鋼板を表面処理した後、ノンクロムプライマーを塗布し、さらにトップコートを塗布することを特徴とするPCM鋼板の製造方法である。

【0009】加えて、本発明のPCM鋼板は、上記の製造方法で製造されたPCM鋼板である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の金属表面処理剤には、必須成分の1つであるシラン化合物として、シランカップリング剤および／またはその加水分解縮合物を含んでいる。シランカップリング剤の加水分解縮合物とは、シランカップリング剤を原料とし、加水分解重合させたシランカップリング剤のオリゴマーのことをいう。

【0011】本発明で使用できる上記のシランカップリング剤としては特に制限はないが、好ましいものとしては、例えば以下のものを挙げることができる：ビニルメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N-(β-アミノエチル)-α-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-α-アミノプロピルトリメトキシシラン、α-アミノプロピルトリメトキシシラン、α-アミノプロピルトリエトキシシラン、α-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、α-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、α-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エボキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、α-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、α-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、α-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、α-メルカブトプロピルトリエトキシシラン、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン。

【0012】特に好ましいシランカップリング剤は、ビニルメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミンである。これらシランカップリング剤は1種類を単独で使用してもよいし、または2種類以上を併用してもよい。

【0013】本発明では、上記シラン化合物は、金属表面処理剤1リットル中に0.01～100g／l、好ましくは0.05～25g／lの濃度で含まれている。シラン化合物の含有量が0.01g／l未満になると耐食性、ノンクロム防錆コーティング剤との密着性向上効果が不足し、100g／lを越えると添加効果が飽和し不経済となる。

【0014】本発明の金属表面処理剤は水分散性シリカを必須成分として含有する。この水分散性シリカとしては、特に限定されないが、ナトリウム等の不純物が少なく、弱アルカリ系である、球状シリカ、鎖状シリカ、アルミ修飾シリカが好ましい。球状シリカとしては、「スノーテックスN」、「スノーテックスUP」（いずれも日産化学工業社製）等のコロイグルシリカや、「エロジル」（日本エロジル社製）等のヒュームドシリカを挙げることができ、鎖状シリカとしては、「スノーテックスPS」（日産化学工業社製）等のシリカゲル、更にアルミ修飾シリカとしては、「アデライトAT-20A」（旭電化工業社製）等の市販のシリカゲルを用いることができる。

【0015】上記水分散性シリカは、金属表面処理剤1リットル中に固形分で0.05～100g／l好ましくは、0.5～60g／lの濃度で含まれている。水分散性シリカの含有量が0.05g／l未満では、耐食性向上の効果が不足し、100g／lを越えると耐食性向上効果が見られず、逆に金属表面処理剤の溶安定性が低下する。

【0016】本発明の金属表面処理剤には、更にジルコニウム化合物および／またはチタニウム化合物を必須成分として含有する。ジルコニウム化合物の例としては、炭酸ジルコニルアンモニウム、ジルコンフッ化水素酸、ジルコンフッ化アンモニウム、ジルコンフッ化カリウム、ジルコンフッ化ナトリウム、ジルコニウムアセチルアセトナート、ジルコニウムブトキシド1-ブタノール溶液、ジルコニウムn-ブロボキシド等が挙げられる。チタニウム化合物の例としては、チタンフッ化水素酸、チタンフッ化アンモニウム、シュウ酸チタンカリウム、チタンイソプロボキシド、チタン酸イソプロピル、チタンエトキシド、チタン2-エチル-1-ヘキサノラート、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラn-ブチル、チタンフッ化カリウム、チタンフッ化ナトリウム等が挙げられる。上記化合物は単独で使用してもよいし、または2種以上を併用してもよい。

【0017】上記ジルコニウム化合物および／またはチタニウム化合物は、本発明の金属表面処理剤1リットル中に、ジルコニウムまたはチタニウムの量として、それぞれ0.01～50g／l好ましくは、0.05～5g／lの濃度で含まれている。上記化合物の含有量がそれより0.01g／l未満になると耐食性が不十分となり、50g／lを越えると加工密着性の向上効果が見られず、逆に溶安定性が低下する。

【0018】本発明の金属表面処理剤には、硫化物、チオ硫酸化合物、過硫酸化合物、トリアジンチオール化合物の群から選ばれる化合物を1種以上を更に添加することにより、耐食性を向上させることができる。

【0019】硫化物としては、例として、硫化ナトリウム、硫化アンモニウム、硫化マンガン、硫化モリブデン、硫化鉄、硫化バナジウム等が挙げられる。チオ硫酸

化合物としては、例として、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、等が挙げられる。過硫酸化合物としては、例として、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等を挙げられる。

【0020】トリアジンチオール化合物としては、例として、2, 4, 6-トリメルカブト-S-トリアジン、2-ジブチルアミノ-4, 6-ジメルカブト-S-トリアジン、2, 4, 6-トリメルカブト-S-トリアジンモノNa塩、2, 4, 6-トリメルカブト-S-トリアジン-3Na塩、2-アニリン-4, 6-ジメルカブト-S-トリアジン、2-アリニノ-4, 6-ジメルカブト-S-トリアジンモノNa塩等を挙げることができる。これらの化合物は1種類を単独で使用してもよいし、または2種類以上を併用してもよい。

【0021】本発明の金属表面処理剤における、上記化合物の含有量は、硫化物イオン、チオ硫酸イオン、過硫酸イオンおよびトリアジン化合物として、本発明の金属表面処理剤1リットル中に0.01~100g/1。好ましくは0.1~10g/1の濃度で含有する。含有量が0.01g/1未満であれば、耐食性の向上効果が認められず、また100g/1を越えると耐食性の向上効果が飽和し不経済である。

【0022】また、本発明の金属表面処理剤には、更に他の成分が配合されてもよい。このような成分としては例えば、タンニン酸またはその塩、フィチン酸またはその塩、および水性樹脂を挙げができる。水性樹脂とは、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エチレンアクリル共重合体、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリル酸等を用いることができる。また水性樹脂を用いるときには、その造膜性を向上させ、より均一で平滑な塗膜を形成するために有機溶剤を用いてよい。

【0023】本発明の上記金属表面処理剤は、亜鉛系メッキ鋼板、アルミ系メッキ鋼板、錫系メッキ鋼板等の金属被覆鋼板の表面処理剤として使用される。この表面処理剤の使用方法、すなわち表面処理方法としては、上記金属表面処理剤を被塗物に塗布し、塗布後に被塗物を乾燥させる方法であってもよく、あらかじめ被塗物を加熱しその後上記本発明の金属表面処理剤を塗布し余熱を利用して乾燥させる方法であってもよい。

【0024】上記の乾燥条件は、上記いずれの場合でも、室温~250°Cで2秒~5分とすることができる。250°Cを越えると密着性や耐食性が不良となる。好ましくは40~180°Cで5秒~2分間乾燥させる。

【0025】本発明の金属表面処理方法において、上記金属処理剤の塗布量は、乾燥皮膜付着量で0.1mg/m²以上であることが好ましい。皮膜重量が0.1mg/m²未満では防錆力が不足する。一方皮膜重量が多くなるとPCM塗装下地としては不経済であり、塗装にも

不都合があるので、より好ましくは0.5~5.00mg/m²である。更に好ましくは1~2.50mg/m²である。

【0026】本発明の金属表面処理方法において、上記金属表面処理剤の塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されているロールコート、シャワーコート、スプレー、浸漬、刷毛塗り等によって塗布することができる。また、処理される対象となる鋼材は、PCM用の金属被覆鋼板、特に亜鉛メッキ鋼板の処理に最適である。

【0027】本発明のPCM鋼板の製造方法は、金属被覆鋼板を、上記金属表面処理剤で金属表面処理を実施し、乾燥、次いでノンクロメートプライマーを塗布乾燥後、トップコートを塗布する方法である。

【0028】上記ノンクロメートプライマーとしては、プライマーの配合中にクロメート系の防錆顔料を使用しないプライマー全てが使用できる。好ましいプライマーはバウジン酸系防錆顔料とリン酸系防錆顔料とを用いたプライマー(V/P顔料プライマー)が好ましい。

【0029】上記プライマーの塗布膜厚は乾燥膜厚で1~20μmであることが好ましい。1μm未満であれば耐食性が低下し、一方20μmを越えると加工密着性が低下する。上記ノンクロメートプライマーの焼き付け乾燥条件は、金属表面温度が150~250°Cで10秒~5分とすることができる。

【0030】また、上記トップコートとしては特に限定されず、通常のPCM用トップコート全てを用いることができる。

【0031】上記ノンクロメートプライマーおよびトップコートの塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されるロールコート、シャワーコート、エアースプレー、エアレススプレー、浸漬等を利用することができる。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的にかつ詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0033】実施例1

純水1リットルにサイラエースS-330(アーミノプロピルトリエトキシシラン; チッソ社製)を1.5g添加して室温で5分間攪拌し、ついでスノーテックスN(分散性シリカ; 日産化学工業社製)を0.5g添加し5分間攪拌、更にジルコゾールAC-7(炭酸ジルコニルアンモニウム; 第一稀元素社製)をジルコニウムイオンで0.02gになるように添加5分間攪拌してPCM用ノンクロメート金属表面処理剤を得た。得られた金属表面処理剤をアルカリクリーナー(サーフクリーナー155; 日本ペイント社製)で脱脂し、乾燥した市販の溶融亜鉛メッキ鋼板(日本テストバネル社製; 70×150×0.4mm)にバーコーター#3で乾燥皮膜重量で2.0mg/m²になるように塗布、金属表面温度60°Cで乾燥後、V/P顔料含有のノンクロムプライマーを

バーコーター#16で乾燥膜厚が $2\mu\text{m}$ になるように塗布し、金属表面温度 21°C で乾燥した。更にトップコートとしてフレキコート1060(ポリエステル系上塗り塗料:日本ペイント社製)をバーコーター#36で乾燥膜厚が $1.5\mu\text{m}$ となるように塗布し、金属表面温度 230°C で乾燥させて試験板を得た。得られた試験板の折り曲げ密着性、耐食性、コインスクラッチ性、および金属表面処理剤の沿岸安定性を下記の評価方法にしたがって行い、その結果を表1に記載した。

【0034】実施例2~6、比較例1、2
 シランカップリング剤、水分散性シリカ、ジルコニウム化合物の種類と濃度をそれぞれ表1に記載したように変更した以外は、実施例1と同様にして、金属表面処理剤を調整した。これらの金属表面処理剤を用いて、実施例

1と同様にして試験板を作成、これらの試験板および金属表面処理浴の評価を行った。得られた結果を表1に記載した。

【0035】比較例3

金属表面処理剤に代えて、市販の塗布型クロメート処理剤(樹脂含有タイプ)をクロム付着量が $20\text{mg}/\text{m}^2$ となるように塗布、乾燥したことおよびクロメート含有プライマー(ストロンチウムクロメート顔料含有プライマー)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして試験板を作成および評価を行い、得られた結果を表1に記載した。

【0036】

【表1】

	No.	カップリング剤種類		シリカ種類		Zr化合物種類		プライマー種	折り曲げ密着		耐食性		コインスクラッチ性	沿岸安定性
		種類	g/l	種類	g/l	種類	g/l		一次	二次	カット部	蝶番		
実施例	1	1	1.2	1	0.6	1	0.02	ノンクロメート	5	5	5	5	4	○
	2	2	2.2	1	1	1	0.5	ノンクロメート	5	5	5	5	3	○
	3	2	10	1	0.67	1	4	ノンクロメート	5	5	5	4	5	○
	4	2	0.02	1	80	2	1	ノンクロメート	5	5	5	5	5	○
	5	1	80	1	3	2	0.1	ノンクロメート	5	5	5	5	5	○
	6	2	5	2	0.5	3	10	ノンクロメート	5	5	5	5	5	○
比較例	1	2	200	1	200	2	100	ノンクロメート	1	1	4	3	2	×
	2	1	0.005	1	0.03	2	0.005	ノンクロメート	2	1	2	2	1	○
	3	塗布型クロメート処理剤						クロメート	2	5	4	3	4	—

【0037】実施例7~12
 シランカップリング剤、水分散性シリカ、ジルコニウム化合物、硫黄含有化合物の種類と濃度とを表2に記載したように変更した以外は、実施例1と同様にして、金属表面処理剤を調製した。これらの金属表面処理剤を用いて、実施例1と同様にして試験板を作製。これらの試験板を耐食性試験の塩水噴霧時間を500時間に変更した以外は、実施例1と同様の評価を行い、得られた結果を表2に記載した。

【0038】

【表2】

No.	カットブリッジ材種類 種類	シリカ種類 種類	乙化合物種類 種類	硫酸化物種類 種類	折り曲げ密着性		耐食性		コインスクラッチ性		溶安定性
					一回	二回	カット部	鏡面	コインスクラッチ性	ラグ性	
1	2.3	1	25	2	0.5	1	0.02	1.22クロメート	5	5	5
2	2.6	1	5	1	5	2	75	シクロメート	5	5	5
3	1.5	1	30	1	0.1	2	0.1	4	1	6	5
4	2	1	5	1	1	1	0.2	3	5	5	5
5	1	1	1.5	2	0.5	4	5	2.5	1.5	5	5
6	2	2	2.5	1	1.5	6	0.5	3	1.5	5	5
7	1.5	2	1.5	1	2.5	1+5	0.5+0.5	3	5	5	5
8	2	1	1.5	1	1.5	6	0.5	3	1.5	5	5
9	1	1	1.5	1	1.5	6	0.5	3	1.5	5	5
10	1.5	2	1.5	1	1.5	6	0.5	3	1.5	5	5
11	1	1	1.5	1	1.5	6	0.5	3	1.5	5	5
12	2	2	1.5	1	1.5	6	0.5	3	1.5	5	5
13	2	1	1.5	1	1.5	6	0.5	3	1.5	5	5
実施例											

【0039】なお、上記表1および2において使用したシランカップリング剤、水分散性シリカ、ジルコニウム化合物、チクニウム化合物、硫黄含有化合物は次の市販品である。

【シランカップリング剤】

- 1: サイラエースS-330（アーミノプロピルトリエトキシシラン；チッソ社製）
- 2: サイラエースS0-510（アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン；チッソ社製）
- 3: サイラエースS810（アーメルカブトプロピルトリメトキシシラン；チッソ社製）
- 4: サイラエースS-340（N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシリル)-1-アプロパンアミン；チッソ社製）、

【水分散性シリカ】

1: スノーテックスN（日産化学工業社製）

2: スノーテックスO（日産化学工業社製）

【ジルコニウム化合物】

1: ジルコゾールAC-7（炭酸ジルコニルアンモニウム；第一稀元素社製）

2: ジルコンフッ化アンモニウム（試薬）

3: ジルコン弗化水素酸（試薬）

4: チタンフッ化水素酸（試薬）

5: チタンフッ化アンモニウム（試薬）

【硫黄化合物】

1: 硫化アンモニウム（試薬）

2: 過硫酸アンモニウム（試薬）

3: チオ硫酸アンモニウム（試薬）

4: トリアジンチオール（サンチオールN-1；三協化成社製）

【0040】〈評価方法〉上記実施例1～13および比較例1～3において、折り曲げ密着性、耐食性、コインスクラッチ性および溶安定性の評価は以下の方法および評価基準に基づいて行った。

【0041】折り曲げ密着性

(一次密着性) 20°Cの環境下で試験板をスペーサーを間に挟まずに180°折り曲げ加工（OTT加工）し、折り曲げ加工部を3回テープ剥離して、剥離度合いを20倍ルーペで観察し、下記の基準で評価した。

5点：クラックなし

4点：加工部全面にクラック

3点：剥離面積が加工部の20%未満

2点：剥離面積が加工部の20%以上、80%未満

1点：剥離面積が加工部の80%以上

【0042】(二次密着性) 試験板を沸騰水に2時間浸漬後、24時間室内に放置したものについて、一次密着試験と同様に折り曲げ加工をし、同一基準で評価した。

【0043】耐食性

(カット部) 試験板にクロスカットを入れ、JIS Z 2317に基づく塩水噴霧試験を360時間(実施例1～6、比較例1～3)および500時間(実施例7～13)試験後のカット部片側のふくれ幅を測定し、下記の基準で評価した。

5点：ふくれ幅が0mm

4点：ふくれ幅が1mm未満

3点：ふくれ幅が1mm以上、3mm未満

2点：ふくれ幅が3mm以上、5mm未満

1点：ふくれ幅が5mm以上

【0044】(端面) 試験板をJIS Z 2317に基づく塩水噴霧試験を360時間行った後の上パリ端面からのふくれ幅を、カット部と同一基準で評価した。

【0045】コインスクラッチ性

コインスクラッチテスターで荷重1kgでスクランチ傷を付けた部分を、下記の基準で評価した。

5点：プライマーの露出面積が10%未満、素地の露出なし

4点：プライマーの露出面積が10%以上、70%未満で、素地露出なし

3点：プライマーの露出面積が70%以上、素地露出面積30%未満

2点：プライマーの露出面積が70%以上、素地露出面積30%以上、70%未満

1点：プライマーの露出面積が70%以上、素地露出面積70%以上

【0046】貯蔵安定性

金属表面処理液を40°Cのインキュベーターに30日間貯蔵した後のゲル化、沈殿の状態を観察し、次の基準に従って評価した。

○：ゲル化および沈殿が認められない

×：ゲル化または沈殿が認められる

【0047】表1および2に示すように、本発明の金属処理剤は貯蔵安定性に優れており、且つ本発明方法により製造されたノンクロメート処理PCM鋼板は、クロメート処理PCM鋼板と同等以上の優れた加工密着性と耐食性を示した。

【0048】

【発明の効果】本発明のPCM用ノンクロメート金属表面処理剤は、シランカップリング剤および／またはその加水分解縮合物、分散性シリカ、ジルコニウム化合物／およびチタニウム化合物を含有している。この金属表面処理剤は、金属、特に亜鉛メッキ鋼板用に好適であり、クロムを含まず、PCM鋼板に優れた加工性と耐食性を付与することができるとともに、貯蔵安定性に優れ

ている。

【0049】また、この金属表面処理剤をノンクロメートPCM鋼板の製造方法に用いることにより、従来のクロメート含有防錆処理剤を用いたPCM鋼板と同等以上の加工性とより優れた耐食性とを付与することができた。

【0050】これは、本発明の金属表面処理剤がシランカップリング剤を含むことにより、シランカップリング剤の反応性部分がメタシロキサン結合により被塗物金属表面に強く結合し、疎水基の有機性部分が、その上に塗布されるノンクロメートプライマーの有機被膜と強く結合し密着性を高めることで耐食性が優れているものと考えられる。また分散性シリカは、被塗物表面にシリカ粒子が吸着して配列することにより、腐食性イオンや水分に対しバリアー性を発現して腐食抑制するとともに、シリカ表面に存在するシラノール基がその上に塗布されるプライマーの有機被膜と金属表面の密着性を高めていると考えられる。ジルコニウムイオンについては、金属表面に酸化ジルコニウムの被膜を形成することにより耐食性を高めるとともに、ジルコニウムがその上に塗布されるプライマーの架橋剤となって有機被膜の架橋密度を高めることにより、耐食性や密着性、更にコインスクラッチ性を高めると考えられる。また硫黄含有化合物は、金属表面を不動態化することにより耐食性を高めると考えられる。

【0051】本発明により得られたPCM鋼板は、優れた加工性と耐食性とを有しているため、家電製品、コンピューター関連機器、建材、自動車等の工業製品に広く用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 クリストチャン・ユング
ドイツ連邦共和国96173オーバーハイド
アファラー・ショーバー・リング4

F ターム(参考) 4D075 AE03 DB01 DB02 DB05 DB07
DC10 EB01 EC03 EC10 EC45
4K026 AA02 AA07 AA13 AA22 BA01
BA12 BB06 BE08 BB10 CA16
CA18 CA33 CA37 CA41 EB08
4K044 AA02 AB02 BA10 BA11 BA14
BA21 BB03 BB05 BC02 BC04
CA11 CA16 CA53 CA62